

DialogClassic Web (tm) - Copy/Paste Window DIALOG(R) File 351: Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010734638 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1996-231593/199624

XRPX Acc No: N96-194334

Electrochemical nitrogen oxide sensor for automobile exhausts - includes  
two part cathode which has one part screened by layer which is  
impermeable to nitrogen oxide

Patent Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC )

Inventor: DIETZ H; GRUENWALD W

Number of Countries: 018 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4439901	A1	19960509	DE 4439901	A	19941108	199624 B
WO 9614575	A1	19960517	WO 95DE1407	A	19951013	199625
EP 738386	A1	19961023	EP 95934588	A	19951013	199647
			WO 95DE1407	A	19951013	
JP 9507916	W	19970812	WO 95DE1407	A	19951013	199742
			JP 96514939	A	19951013	
DE 4439901	C2	19980115	DE 4439901	A	19941108	199806
US 5879526	A	19990309	WO 95DE1407	A	19951013	199917
			US 96669352	A	19960702	
			US 97822510	A	19970324	
EP 738386	B1	20020220	EP 95934588	A	19951013	200214
			WO 95DE1407	A	19951013	
DE 59510064	G	20020328	DE 510064	A	19951013	200229
			EP 95934588	A	19951013	
			WO 95DE1407	A	19951013	

Priority Applications (No Type Date): DE 4439901 A 19941108

Cited Patents: DE 3728618; EP 257842; GB 2287543; US 4927517; US 5034112;  
US 5049254

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 4439901 A1 5 G01N-027/403

WO 9614575 A1 G 18 G01N-027/407

Designated States (National): JP US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL  
PT SE

EP 738386 A1 G 7 G01N-027/407 Based on patent WO 9614575

Designated States (Regional): DE FR GB IT SE

JP 9507916 W 11 G01N-027/41 Based on patent WO 9614575

DE 4439901 C2 5 G01N-027/403

US 5879526 A G01N-027/41 CIP of application WO 95DE1407  
CIP of application US 96669352

EP 738386 B1 G G01N-027/407 Based on patent WO 9614575

Designated States (Regional): DE FR GB IT SE

DE 59510064 G G01N-027/407 Based on patent EP 738386  
Based on patent WO 9614575

Abstract (Basic): DE 4439901 A

The electrochemical measurement sensor for measurement of nitrogen  
oxides, especially in internal combustion engine exhaust gases, has a  
limit current probe which is positioned in a diffusion channel.

The cathode (16) consists of two partial cathodes (18, 20) where

the first partial cathode (18) has a coating (30) which is impermeable to nitrogen oxides. The first partial cathode (18) is positioned within the diffusion channel (22) between the opening (24) and the second partial cathode (20). The first partial cathode (18) forms an oxygen pump cell with anode (14).

ADVANTAGE - The sensor is capable of detecting low concentrations of nitrogen oxides in the presence of oxygen.

Dwg.1/1

Title Terms: ELECTROCHEMICAL; NITROGEN; OXIDE; SENSE; AUTOMOBILE; EXHAUST; TWO; PART; CATHODE; ONE; PART; SCREEN; LAYER; IMPERMEABLE; NITROGEN; OXIDE

Derwent Class: S02; S03; X22

International Patent Class (Main): G01N-027/403; G01N-027/407; G01N-027/41

International Patent Class (Additional): G01N-027/416; G01N-027/419

File Segment: EPI

Manual Codes (EPI/S-X): S02-J01A; S03-E03; X22-A05B

?

S PN=DE 4340875

S2 1 PN=DE 4340875

?

27447



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 44 39 901 C 2

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
G 01 N 27/403  
G 01 N 27/41

②① Aktenzeichen: P 44 39 901.4-52  
②② Anmeldetag: 8. 11. 94  
④③ Offenlegungstag: 9. 5. 96  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 15. 1. 98.

DE 44 39 901 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

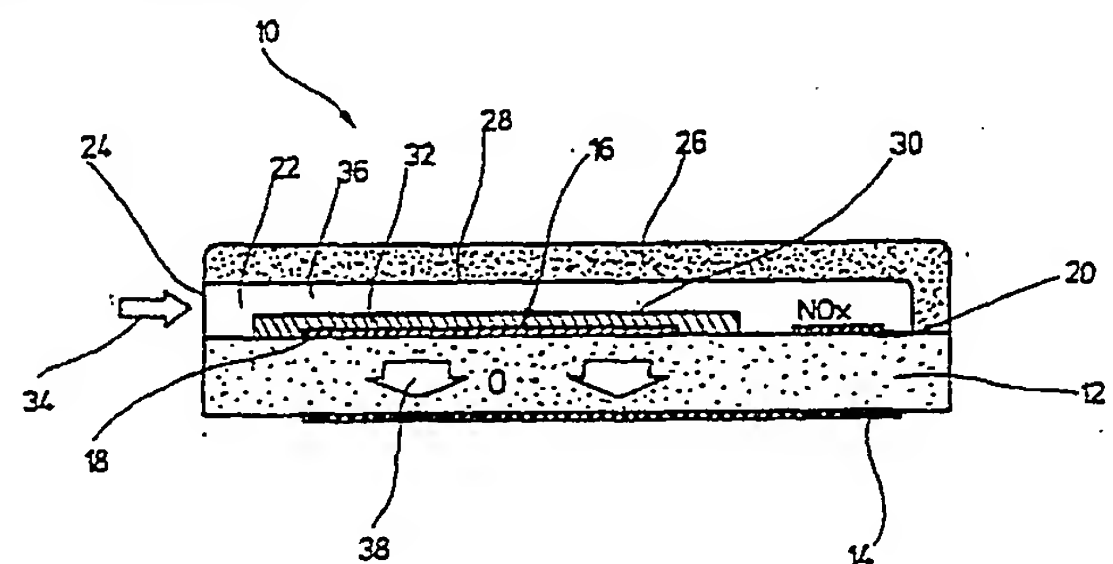
⑦② Erfinder:  
Dietz, Hermann, Dr.Dipl.Chem., 70839 Gerlingen, DE;  
Gruenwald, Werner, Dr. Dipl.-Phys., 70839 Gerlingen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 37 28 289 C1  
DE 37 26 618 C1  
DE 31 04 986 C2  
DE-OS 23 04 464  
EP 01 33 820 A1

⑤④ Elektrochemischer Meßfühler zur Bestimmung von Stickoxiden in Gasgemischen

⑤⑦ Elektrochemischer Meßfühler zur selektiven Bestimmung von Stickoxiden in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, mit einer Grenzstromsonde, wobei eine dem Gasgemisch ausgesetzte Kathode der Grenzstromsonde in einem Diffusionskanal angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode (16) aus wenigstens zwei Teilkathoden (18, 20) besteht, von denen eine erste Teilkathode (18) mit einer für Stickoxide (NO<sub>x</sub>) undurchlässigen Beschichtung (30) versehen ist.



DE 44 39 901 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Meßfühler zur Bestimmung von Stickoxiden in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

## Stand der Technik

Es ist bekannt, daß Abgase von Verbrennungskraftmaschinen, beispielsweise von Dieselmotoren, neben unverbrannten Kraftstoffanteilen und Sauerstoff auch Stickoxide enthalten. Die Zusammensetzung des Abgases wird ganz wesentlich von der Einstellung eines Kraftstoff-Luft-Gemisches bestimmt, mit dem die Verbrennungskraftmaschine betrieben wird. Liegt beispielsweise Kraftstoff im stöchiometrischen Überschuß vor, finden sich erhebliche Mengen an unverbranntem oder nur teilweise verbranntem Kraftstoff im Abgas, während bei einem stöchiometrischen Überschuß des Sauerstoffs der Luft in dem Kraftstoff-Luft-Gemisch eine entsprechend höhere Konzentration des Sauerstoffs in dem Abgas zu verzeichnen ist. Zur Einstellung eines optimalen Kraftstoff-Luft-Gemisches ist es bekannt, die Zusammensetzung des Abgases mit einer Grenzstromsonde ( $\lambda$ -Sonde) zu ermitteln. Die Grenzstromsonde weist hierbei einen zwischen zwei Elektroden angeordneten Festelektrolyten auf, wobei eine Elektrode dem Abgas direkt und eine andere Elektrode dem Abgas über eine Diffusionsbarriere ausgesetzt ist. Bei einer an den Elektroden angelegten konstanten Spannung stellt sich aufgrund eines Sauerstoffkonzentrationsunterschiedes an den beiden Elektroden ein Grenzstrom ein, der mit einer Meßeinrichtung gemessen wird und beispielsweise zum Einstellen des Kraftstoff-Luft-Gemisches, mit dem die Verbrennungskraftmaschine betrieben wird, ausgewertet wird.

Eine derartige Grenzstromsonde ist beispielsweise aus der DE 37 28 618 C1 bekannt. Hierbei ist eine als Pumpelektrode ausgebildete Elektrode in einem Diffusionskanal angeordnet, der einseitig mit dem zu messenden Gasgemisch in Verbindung steht. Innerhalb des Diffusionskanals ist eine Diffusionsbarriere angeordnet, die so beschaffen ist, daß sich an der über die Diffusionsbarriere mit dem Abgas verbundenen Elektrode ein Sauerstoffpartialdruck einstellt, der der angelegten Spannung entspricht.

Weiterhin sind Meßfühler bekannt, bei denen die eine Elektrode dem zu messenden Gasgemisch und die andere Elektrode einem Referenzgas ausgesetzt ist. Aufgrund eines sich einstellenden Sauerstoffkonzentrationsunterschiedes an den Elektroden liegt an diesen eine Spannung an, die über eine Auswerteschaltung ein Maß für die Sauerstoffkonzentration in dem zu messenden Gasgemisch liefert (EP 0 133 820 A1).

Bei den bekannten Meßfühlern ist nachteilig, daß diese lediglich zur Bestimmung eines Sauerstoffgehaltes des zu messenden Gasgemisches eingesetzt werden können, während andere Bestandteile des Gasgemisches unberücksichtigt bleiben.

Aus der DE 37 28 289 C1 ist eine nach dem polarographischen Meßprinzip arbeitende Grenzstromsonde bekannt, bei der auf einem sauerstoffionenleitenden Substrat sich gegenüberliegend zwei Elektroden angeordnet und dem Abgas ausgesetzt sind. Der als Kathode wirkenden Elektrode ist eine Gasdiffusionsschicht vorgeschaltet. Die Gasdiffusionsschicht wirkt dabei nicht selektiv auf die einzelnen im Abgas enthaltenen Gasspe-

zies.

Ein weiterer polarographischer Meßfühler für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen ist aus der DE 31 04 986 C2 bekannt. Bei diesem Meßfühler sind auf einem sauerstoffionenleitenden Substrat ein erstes Meßsystem mit einer ersten Kathode und einer ersten Anode und ein zweites Meßsystem mit einer zweiten Kathode und einer zweiten Anode angeordnet. Die beiden Kathoden sind mit je einem gasdichten Hohldach abgedeckt, wobei unter dem Hohldach zu der einen Kathode Luft als Referenzgas und unter dem Hohldach der anderen Kathode das Meßgas zugeführt wird.

Aus der DE-OS 23 04 464 ist ferner ein Meßfühler für die Überwachung der Funktion von Katalysatoren in Abgasanlagen von Brennkraftmaschinen bekannt. Der Meßfühler arbeitet nach dem sogenannten Mischpotentialprinzip, bei dem zwei aus unterschiedlichen Materialien bestehende Elektroden dem Abgas ausgesetzt sind, wobei die eine Elektrode das thermodynamische Gasgleichgewicht und die andere nicht das thermodynamische Gasgleichgewicht einzustellen vermag.

## Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße elektrochemische Meßfühler mit den im Anspruch 1 genannten Merkmalen bietet demgegenüber den Vorteil, daß ein selektiver Nachweis auch kleiner Mengen von Stickoxiden neben dem Nachweis einer Sauerstoffkonzentration möglich ist. Dadurch, daß die Kathode aus zwei Teilkathoden besteht, von denen eine erste Teilkathode mit einer für die Stickoxide undurchlässigen Beschichtung versehen ist, ist es vorteilhaft möglich, mittels der ersten Teilkathode den Sauerstoff, für den die Beschichtung durchlässig ist, aus dem Gasgemisch abzupumpen, so daß an einer zweiten Teilkathode lediglich noch die in dem Gasgemisch enthaltenen Stickoxide anliegen. Diese können nunmehr über die zweite Teilkathode von einer Sauerstoffkonzentration unbeeinflusst als Grenzstromsignal quantitativ und selektiv detektiert werden. Der elektrochemische Meßfühler zeichnet sich insgesamt durch einen sehr einfachen und robusten Aufbau aus, der mittels allgemein bekannter Druckschritte, beispielsweise im Siebdruckverfahren, herstellbar ist.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den übrigen in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

## Zeichnung

Die Erfindung wird nachfolgend in einem Ausführungsbeispiel anhand der zugehörigen Zeichnung, die eine schematische Schnittdarstellung durch einen Meßfühler zeigt, näher erläutert.

## Beschreibung des Ausführungsbeispiels

Die Figur zeigt einen allgemein mit 10 bezeichneten Meßfühler. Der Meßfühler 10 besitzt einen im wesentlichen plättchenförmig ausgebildeten Festelektrolyten 12, an dessen einen Seite eine als Anode geschaltete Elektrode 14 angeordnet ist. An der der Anode 14 gegenüberliegenden Seite des Festelektrolyten 12 ist eine als Kathode geschaltete Elektrode 16 angeordnet, die aus einer ersten Teilkathode 18 und einer zweiten Teilkathode 20 besteht. Sowohl die Anode 14 als auch die Teilkathoden 18 und 20 sind über nicht dargestellte Leiterbahnen mit ebenfalls nicht dargestellten Anschlüssen

stromsonde in einem Diffusionskanal angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode (16) aus wenigstens zwei Teilkathoden (18, 20) besteht, von denen eine erste Teilkathode (18) mit einer für Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) undurchlässigen Beschichtung (30) versehen ist. 5

2. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Teilkathode (18) innerhalb des Diffusionskanals (22) zwischen einer Öffnung (24) des Diffusionskanals (22) und einer zweiten Teilkathode (20) angeordnet ist. 10

3. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Teilkathode (18) mit einer Anode (14) eine Sauerstoff-Pumpzelle bildet. 15

4. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung (30) eine Sauerstoff-Diffusionsbarriere ist, die von einer selektiven sauerstoffpermeablen Membran (32) gebildet wird. 20

5. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß über eine Größe der Beschichtung (30) eine Pumpleistung der Sauerstoff-Pumpzelle einstellbar ist.

6. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Diffusionskanal (22) eine Diffusionsbarriere (36) für das Gasgemisch (34) angeordnet ist. 25

7. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine in dem Diffusionskanal (22) angeordnete Diffusionsbarriere (36) aus dem gleichen Material besteht wie die Beschichtung (30). 30

8. Meßfühler nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere (36) eine poröse, für Stickoxide durchlässige Struktur besitzt. 35

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

40

45

50

55

60

65

